

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 871 066 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
14.10.1998 Patentblatt 1998/42

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: G03C 7/392, G03C 7/396,  
G03C 7/388

(21) Anmeldenummer: 98105593.2

(22) Anmeldetag: 27.03.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 09.04.1997 DE 19714614

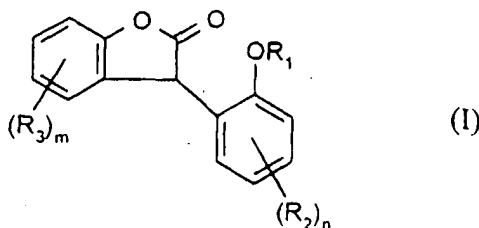
(71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG  
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Odenwälder, Heinrich, Dr.  
51381 Leverkusen (DE)
- Langen, Hans, Dr.  
53129 Bonn (DE)
- Hagemann, Jörg, Dr.  
51061 Köln (DE)
- Henseler, Klaus  
51069 Köln (DE)

(54) Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

(57) Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das in wenigstens einer Schicht wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

- R<sub>1</sub> Wasserstoff, Alkyl oder Acyl,  
R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Halogen, OR<sub>4</sub>, SR<sub>5</sub>, NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, Nitro, Cyano, SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>, COOR<sub>9</sub>, COR<sub>10</sub> oder Hetaryl,  
R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>9</sub> unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,  
R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> unabhängig voneinander H, R<sub>4</sub>, COR<sub>10</sub>, COOR<sub>9</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,  
R<sub>8</sub>, R<sub>10</sub> unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl oder NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>,  
n, m 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten oder 2 Reste R<sub>2</sub> bzw. R<sub>3</sub> jeweils einen ankondensierten carbo- oder heterocyclischen Ring bedeuten können oder die Verbindungen der Formel I über einen der Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> an eine Polymerkette gebunden sind,

enthält, zeichnet sich durch große Lagerstabilität aus.

EP 0 871 066 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit verbesserten Eigenschaften.

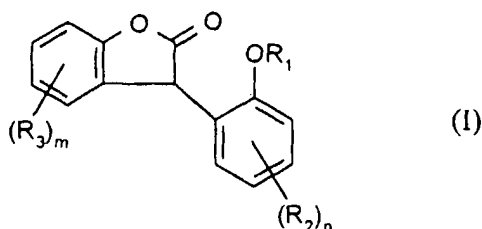
Die Anforderungen der Praxis an EOP-Fänger (Abfangreagenzien für das Entwickleroxidaionsprodukt) in farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien (Colorfilm und Colorpapier) sind

- a.) hohe Wirksamkeit, d.h. wirksame Vermeidung unerwünschter Mitkupplung,
- b.) große Lagerstabilität, d.h. Vermeidung von Wirkungsverlusten durch Oxidation vor der Verarbeitung;
- c.) keine Beeinträchtigung der Bildstabilität, d.h. bei Film z.B. Vermeidung der Nachkupplung, bei Papier z.B. Stabilität der Farbstoffe gegen Feuchte, Wärme und Licht.

Zur Lösung dieser Aufgaben werden sogenannte Weißkuppler oder redoxaktive Verbindungen eingesetzt. Dabei handelt es sich üblicherweise um Pyrazolonkuppler mit einer Methylgruppe in der Kupplungsstelle bzw. um diffusionsfeste Hydrochinone, Disulfonamidophenole und N-Aryl-N'-acylhydrazine. Diese Verbindungen können aber die Anforderungen der Praxis, wie sie vorstehend beschrieben sind, nicht ausreichend erfüllen.

Es wurde nun gefunden, daß sich mit bestimmten Benzofuranonen überraschende Verbesserungen erzielen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, das in wenigstens einer Schicht wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält:

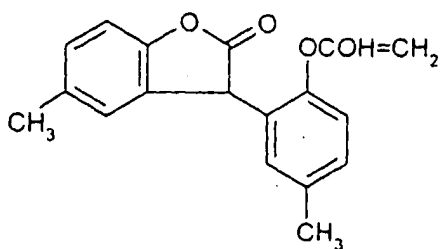


worin

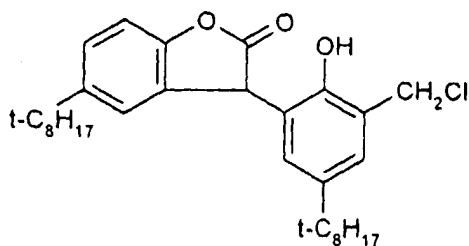
- |  |  |
|--|--|
| <p><math>R_1</math></p> <p>35 <math>R_2, R_3</math></p> <p><math>R_4, R_5, R_9</math></p> <p><math>R_6, R_7</math></p> <p><math>R_8, R_{10}</math></p> <p>40 <math>n, m</math> 0, 1, 2, 3 oder 4</p> | <p>Wasserstoff, Alkyl oder Acyl,</p> <p>unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Halogen, <math>OR_4</math>, <math>SR_5</math>, <math>NR_6R_7</math>, Nitro, Cyano, <math>SO_2R_8</math>, <math>COOR_9</math>, <math>COR_{10}</math> oder Hetaryl,</p> <p>unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,</p> <p>unabhängig voneinander H, <math>R_4</math>, <math>COR_{10}</math>, <math>COOR_9</math>, <math>SO_2R_8</math>,</p> <p>unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl oder <math>NR_6R_7</math>,</p> <p>bedeuten oder 2 Reste <math>R_2</math> bzw. <math>R_3</math> jeweils einen ankondensierten carbo- oder heterocyclischen Ring bedeuten können oder die Verbindung der Formel I über einen der Reste <math>R_1</math>, <math>R_2</math> oder <math>R_3</math> an eine Polymerkette gebunden ist. Bevorzugt befindet sich mindestens einer der Reste <math>R_2</math> und <math>R_3</math> in para-Stellung zum phenolischen Sauerstoff.</p> |
|--|--|

Acylreste  $R_1$  können Reste einer aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Carbamin-, Kohlen-, Sulfon-, Sulfin- oder Phosphorsäure sein.

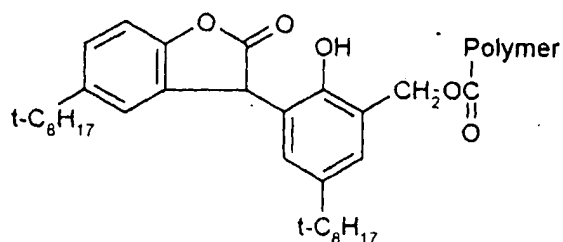
Der Einbau in eine Polymerkette kann über eine ungesättigte Gruppe erfolgen, beispielsweise eine Styrol-, Acrylsäure- oder Methacrylsäuregruppe. Ein geeignetes Monomer ist beispielsweise



Weiterhin kann die Verbindung der Formel I an ein Polymer über eine polymeranaloge Reaktion erfolgen. Z.B. kann die folgende Verbindung



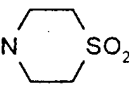
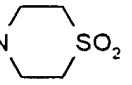
an ein Polymer gebunden werden:

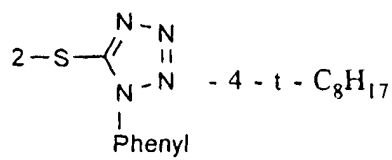


In einer bevorzugten Ausführungsform ist  $R_2$  gleich  $R_3$  und  $n$  gleich  $m$ .

Bevorzugt bedeuten  $R_1$  Wasserstoff oder Acyl,  $R_2$  und  $R_3$  Alkyl, wobei die Summe der C-Atome in den Alkylresten  $R_2$  und  $R_3 \geq 8$  ist. Bevorzugte Acylreste sind die Reste aromatischer und aliphatischer Carbonsäuren.

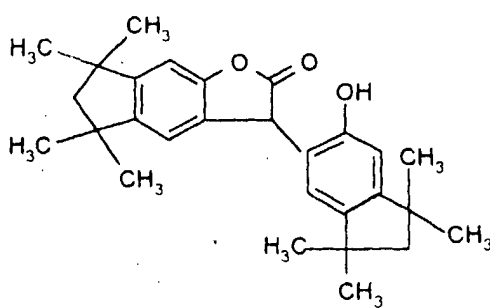
Beispiele für Verbindungen der Formel (I), in denen  $R_1$  Wasserstoff ist, sind:

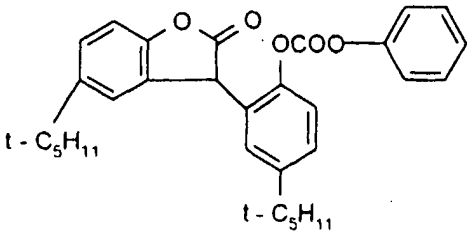
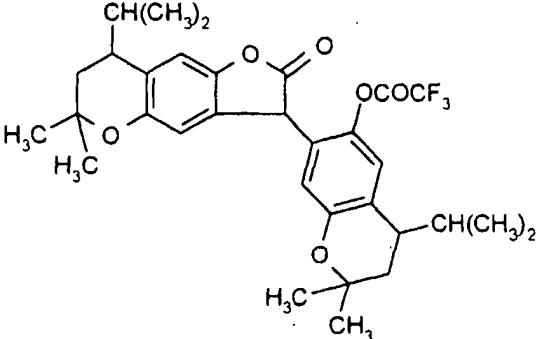
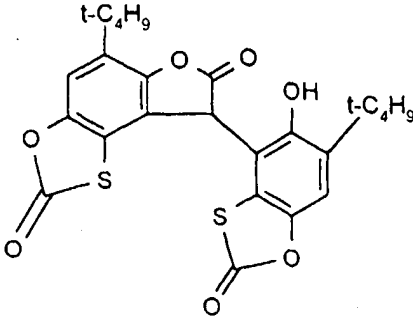
Nr.	$R_2 = R_3$
I -1	4 - t - $C_4H_9$
I -2	4 - $CH_3$
I -3	4 - $CH (CH_3)_2$
I -4	4 - t - $C_8H_{17}$
I -5	4 - i - $C_9H_{19}$
I -6	4 - i - $C_{12}H_{25}$
I -7	4 - Cyclopentyl
I -8	4 - Cyclohexyl
I -9	2 - $CH_3$ - 4 - $CH_3$
I -10	2 - $CH_3$ - 4 - t - $C_8H_{17}$
I -11	2 - t - $C_4H_9$ - 4 - $CH_3$
I -12	2 - t - $C_4H_9$ - 4 - t - $C_4H_9$
I -13	2 - $(CH_3)_2$ - phenyl - 4 - $(CH_3)_2$ - phenyl
I -14	2 - t - $C_4H_9$ - 4 - $(CH_2)_2 CO_2CH_3$
I -15	2 - t - $C_4H_9$ - 4 - $OCH_3$
I -16	2 - Cl - 4 - Cl
I -17	2 - Phenyl - 4 - $OC_4H_9$
I -18	2 - $NHCO$ - i - $C_7H_{15}$ - 4 - O - $COO C_2H_5$
I -19	4 - N  $SO_2$
I -20	2 - C $(CH_3)_2 (CH_2)_3 CO_2C_2 H_5$ - 4 - N  $SO_2$

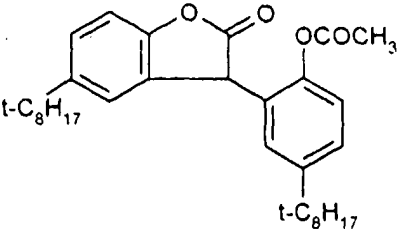
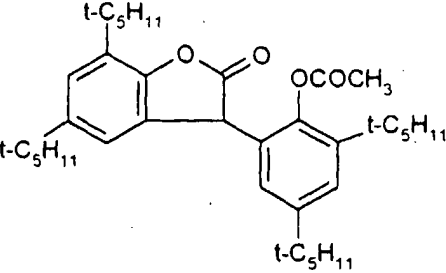
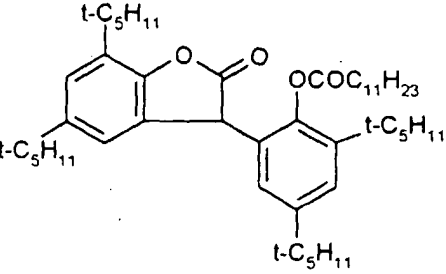
Nr.	$R_2 = R_3$
I -21	2 - S (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub> - 4 - CH <sub>3</sub>
I -22	
I -23	4 - C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - phenyl
I -24	4 - CO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I -25	3 - CH <sub>3</sub> - 4 - CH <sub>3</sub>

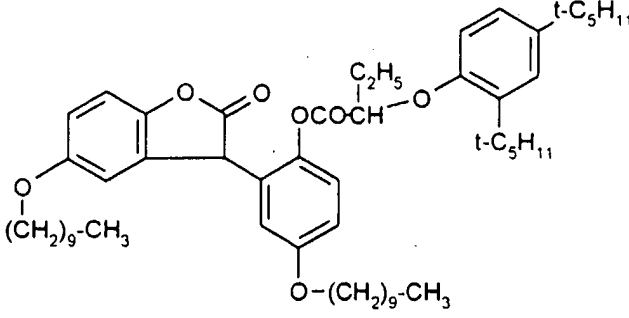
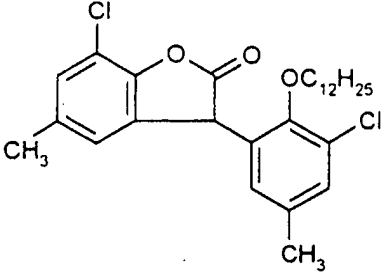
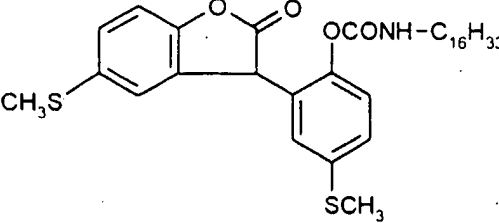
Die Position der Substituenten bezieht sich auf den Sauerstoff. Die Position 3 ist para-ständig zur 2. Ringverknüpfung.

Weitere Beispiele sind:

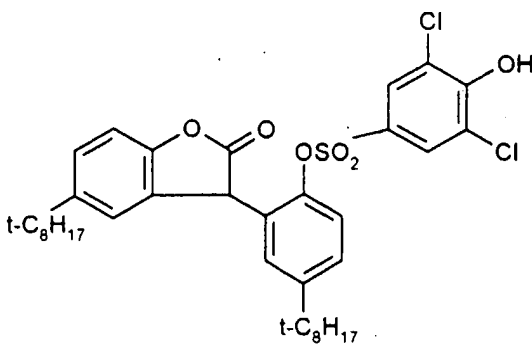
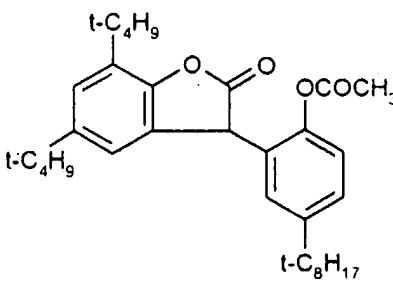
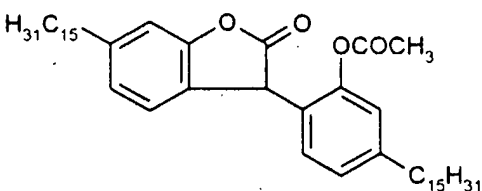
Nr.	$R_2 = R_3$
I -26	

Nr.	$R_2 = R_3$
I -27	
I -28	
I -29	

Nr.	$R_2 = R_3$
I-30	
I-31	
I-32	

Nr.	$R_2 = R_3$
I-33	
I-34	
I-35	



Nr.	$R_2 = R_3$
I-36	
I-37	
I-38	

## Herstellung der Verbindung I-4

Zu einer Mischung aus 500 ml Eisessig und 90 ml konz. Schwefelsäure werden bei Raumtemperatur 24,4 ml einer wässrigen, 50 gew.-%igen Oxoessigsäure und danach 91,7 g 4-(1,1,3,3-Tetramethyl-butyl)-phenol zugegeben. Nach Rühren über Nacht wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Eisessig und danach mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung werden 81,1 g (90 % d. Th.) der Verbindung I-4 mit dem Schmelzpunkt 125 bis 127°C erhalten.

In entsprechender Weise werden auch die übrigen genannten Verbindung erhalten. Bei herabgesetzter Reaktivität der phenolischen Komponente können verschärfte Reaktionsbedingungen erforderlich werden z.B. durch Erhöhung der Temperatur, Erhöhung der Konzentration an Schwefelsäure Durchführung in der Schmelze etc. Weiterhin kann die Schwefelsäure ganz oder teilweise durch andere Säuren ersetzt werden, z.B. durch p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Phthalsäure, Trifluoressigsäure, Borsäure u. dgl. .

Verbindungen der Formel I, in denen  $R_1$  ein Acylrest bedeutet, können aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen durch Umsetzung mit Säurechloriden oder Säureanhydriden hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) werden bevorzugt in einer Menge von 5 bis 1000 mg/m<sup>2</sup>, insbesondere 10 bis 500 mg/m<sup>2</sup> eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel (I) können auch als Salz (Phenolat) vorliegen; als Kationen eignen sich Metallkationen und Ammoniumionen, insbesondere Alkalimetallionen und Trialkyl- oder Tetraalkylammoniumionen.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarbleich-Verfahren.

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grünempfindliche, purporkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183 - 193 beschrieben.

Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purporkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Gelbfilterschicht kann entfallen.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE-25 30 645).

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung, einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromidiodid- oder Silberbromidiodidchloridemulsionen. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farbreaktionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purporkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z.B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5

(1995), S. 290 und in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86.

Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D<sub>Min</sub>-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Die Verbindungen der Formel (I) werden insbesondere in wenigstens einer Nachbarschicht zu einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht eingesetzt, deren Silberhalogenidemulsion eine Silberbromidchloridemulsion mit wenigstens 95 Mol-% AgCl ist.

Für diesen Fall kommen als Purpurkuppler insbesondere Pyrazolotriazolpurpurkuppler in Betracht.

### Beispiel 1

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben.

### Probe 1

Schicht 1: (Substratschicht)

0,2 g Gelatine

Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid,

0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus

0,45 g AgNO<sub>3</sub> mit

1,18 g Gelatine

0,55 g Gelbkuppler Y-1

0,1 g Weißkuppler W-1

0,2 g Farbstoffstabilisator ST-1

0,29 g Ölbildner OF-1

0,10 g Ölbildner OF-2

Schicht 3: (Schutzschicht)

1,10 g Gelatine

0,07 g Verbindung SC-1

0,07 g Verbindung SC-2

	0,07 g Trikresylphosphat (TKP)
Schicht 4:	(grünempfindliche Schicht)
	grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus
5	0,58 g AgNO <sub>3</sub> mit
	1,08 g Gelatine
	0,52 g Purpurkuppler M-1
	0,24 g Farbstoffstabilisator ST-2
	0,10 g Farbstoffstabilisator ST-3
10	0,25 g Dibutyladipat
	0,25 g Isooctadecanol
Schicht 5:	(UV-Schutzschicht)
	1,15 g Gelatine
	0,2 g UV-Absorber UV-1
15	0,2 g UV-Absorber UV-2
	0,2 g Ölbildner OF-3
	0,07 g Verbindung SC-1
	0,07 g Verbindung SC-2
	0,04 g TKP
20	Schicht 6: (rottempfindliche Schicht)
	rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus
	0,30 g AgNO <sub>3</sub> mit
	0,75 g Gelatine
25	0,2 g UV-Absorber UV-1
	0,36 g Blaugrünkuppler C-1
	0,12 g Farbstoffstabilisator ST-4
	0,24 g TKP
Schicht 7:	(UV-Schutzschicht)
30	0,35 g Gelatine
	0,15 g UV-Absorber UV-3
	0,15 g Ölbildner OF-4
Schicht 8:	(Schutzschicht)
	0,9 g Gelatine
35	0,3 g Härtungsmittel H-1

Im Schichtaufbau des Beispiels 1 wurden folgende Verbindungen verwendet:

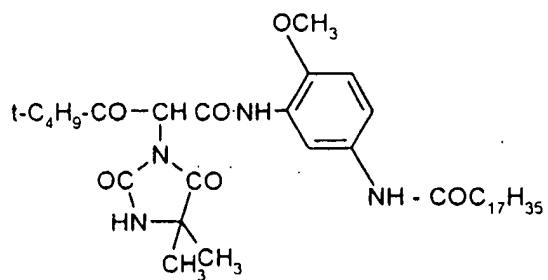
40

45

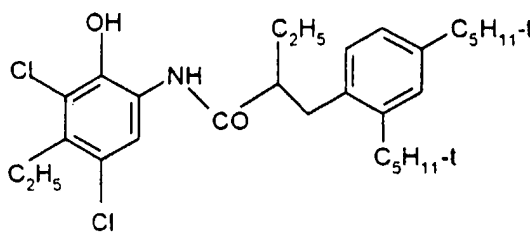
50

55

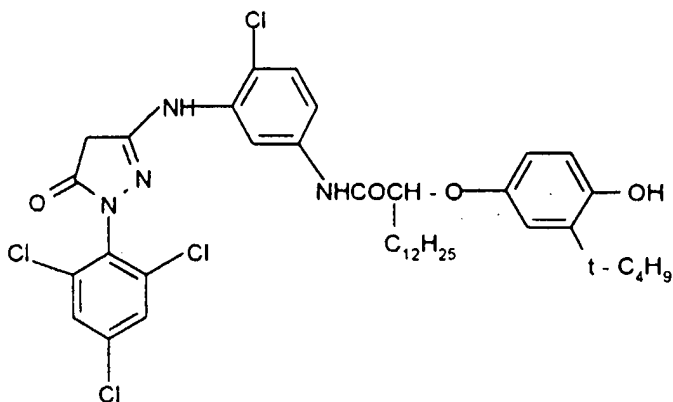
Y - I



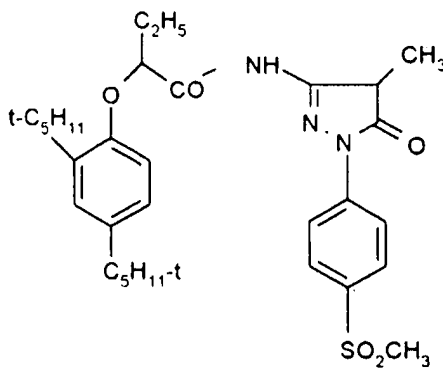
C - I

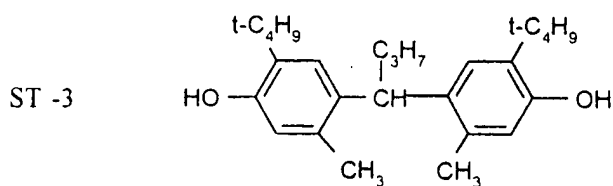
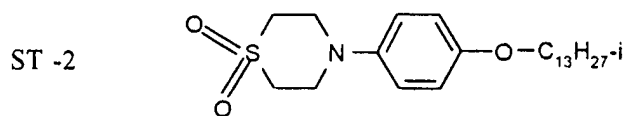
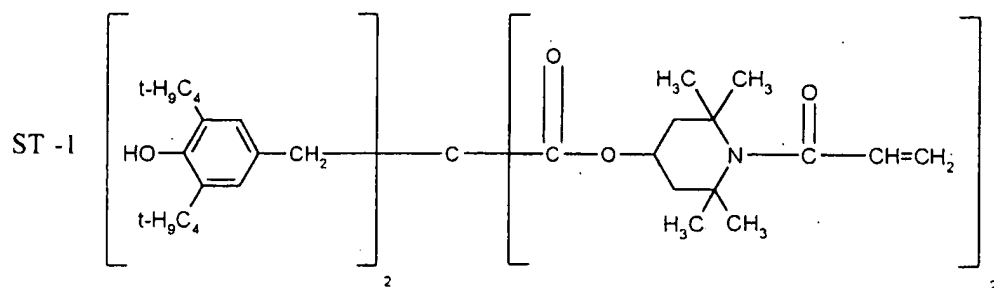


M - I

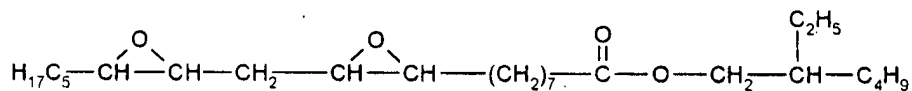
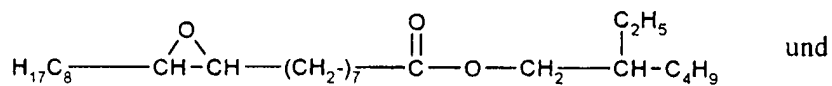


W - I

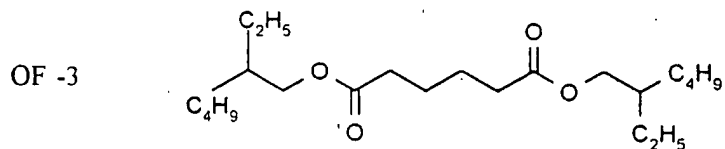
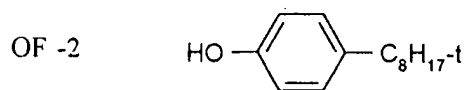




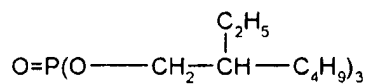
ST -4 1:2-Gemisch aus



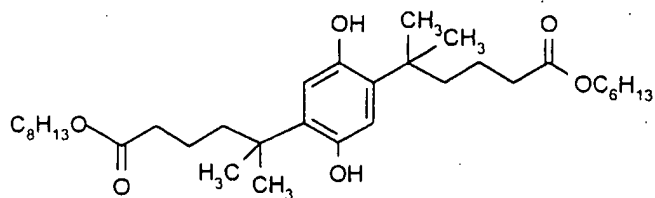
OF - 1 Adipinsäurepolyester mit 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol



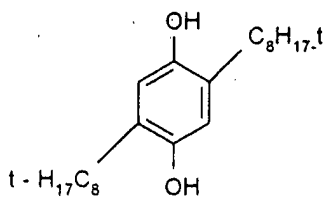
OF -4



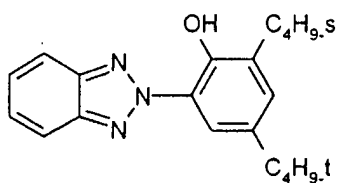
SC -1



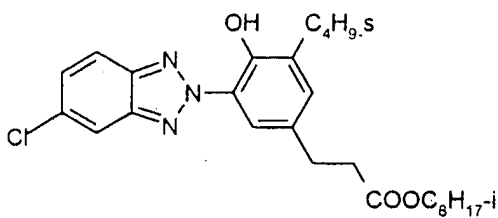
SC -2



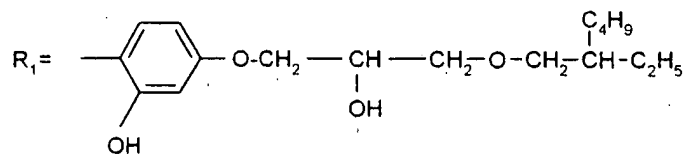
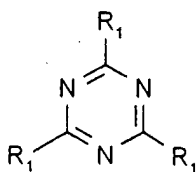
UV -1

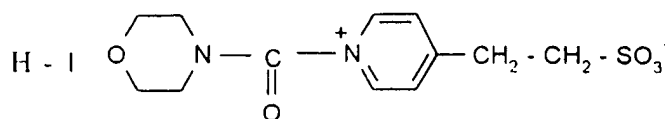


UV -2



UV -3





# 10 **Proben 2 bis 14**

Die Proben 2 bis 14 werden hergestellt wie Probe 1 mit dem Unterschied, daß in den Schichten 2, 3, 4 und 5 die Verbindungen Y-1, SC-1, SC-2 und M-1 durch die in Tabelle 1 angegebenen ausgetauscht werden. Außerdem wurde der Silberauftrag in der Schicht 4 bei den Proben 4 bis 9 auf 0,28 g und bei den Proben 10 bis 14 auf 0,22 g gesenkt.

Tabelle 1

(V: Vergleich, E: erfindungsgemäß) [Menge in mg/m <sup>2</sup> ]			
Probe Nr.	Schicht 2	Schichten 3 und 5	Schicht 4
1 (V)	Y -1 [550]	SC -1/SC -2 [70/70]	M -1 [520]
2 (E)	Y -1 [550]	I - 1 [140]	M -1 [520]
3 (E)	Y -1 [550]	I - 5 [140]	M -1 [520]
4 (V)	Y -1/Y -2 [450/100]	SC -1/SC -2 [70/70]	M -2 [250]
5 (V)	Y -1/Y -2 [450/100]	SC -3 [140]	M -2 [250]
6 (E)	Y -1/Y -2 [450/100]	I - 4 [140]	M -2 [250]
7 (E)	Y -1/Y -2 [450/100]	I - 12 [140]	M -2 [250]
8 (E)	Y -1/Y -2 [450/100]	I - 24 [140]	M -2 [250]
9 (E)	Y -1/Y -2 [450/100]	I - 26 [140]	M -2 [250]
10 (V)	Y -3 [520]	SC -2 [140]	M -3 [140]
11 (V)	Y -3 [520]	SC -3 [140]	M -3 [140]
12 (E)	Y -3 [520]	I - 9 [140]	M -3 [140]
13 (E)	Y -3 [520]	I - 15 [140]	M -3 [140]
14 (E)	Y -3 [520]	I - 28 [140]	M -3 [140]
15 (E)	Y -3 [520]	I - 30 [150]	M -3 [140]

Je eine Probe wurde hinter einem Graukeil mit blauem, grünem bzw. rotem Licht belichtet und wie folgt verarbeitet:

a.) Farbentwickler - 45 s - 35°C

Tetraethylenglykol	20,0 g
N,N-Diethylhydroxylamin	4,0 g
N-Ethyl-N-(2-methansulfonamidoethyl)-4-amino-3-methylbenzol-sulfat	5,0 g
Kaliumsulfid	0,2 g
Kaliumcarbonat	30,0 g
Polymaleinsäureanhydrid	2,5 g



(fortgesetzt)

Hydroxyethandiphosphonsäure	0,2 g
Weißtöner (4,4'-Diaminstilbensulfonsäure-Derivat)	2,0 g
Kaliumbromid	0,02 g
auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH-Wert mit KOH oder H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 10,2 einstellen.	

b.) Bleichfixierbad - 45 s - 35°C

Ammoniumthiosulfat	75,0 g
Natriumhydrogensulfit	13,5 g
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	45,0 g
auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH-Wert mit Ammoniak (25 %) oder Essigsäure auf pH 6,0 einstellen.	

c.) Wässern - 2 min - 33°Cd.) Trocknen

Anschließend wurde bei der mit grünem Licht belichteten Probe die prozentuale bg-Dichte ( $D_{bg}$ ) bei der pp-Dichte ( $D_{pp}$ ) 1,0 bestimmt (Tabelle 2). Danach wurden alle Proben dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe ausgesetzt und mit  $15 \cdot 10^6$  Lux  $\cdot$  h bestrahlt. Die prozentuale Dichteabnahme  $\Delta D_{gb}$ ,  $\Delta D_{pp}$  bzw.  $\Delta D_{bg}$  nach der Bestrahlung wurde bei der Anfangsdichte  $D = 1,0$  bestimmt (Tabelle 2).

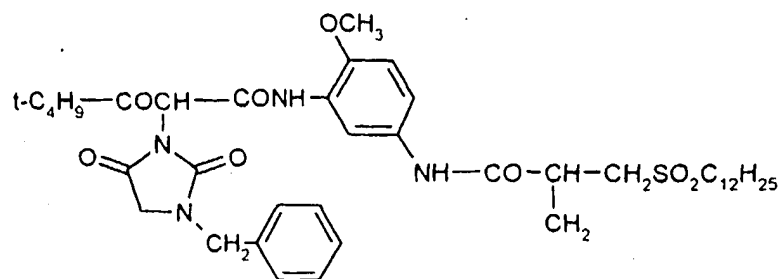
Tabelle 2

Probe Nr.	% $D_{bg}$ bei $D_{pp} = 1,0$	$\Delta D_{gb}$ [%]	$\Delta D_{pp}$ [%]	$\Delta D_{bg}$ [%]
1 (V)	10,1	-32	-28	-36
2 (E)	9,9	-23	-27	-27
3 (E)	9,8	-24	-27	-28
4 (V)	7,5	-34	-59	-35
5 (V)	8,6	-25	-34	-26
6 (E)	7,3	-22	-32	-27
7 (E)	7,6	-24	-32	-27
8 (E)	7,5	-23	-33	-26
9 (E)	7,2	-23	-34	-27
10 (V)	5,6	-44	-31	-35
11 (V)	6,3	-30	-16	-28
12 (E)	5,7	-28	-14	-26
13 (E)	5,4	-30	-15	-27
14 (E)	5,5	-29	-16	-27
15 (E)	5,4	-27	-15	-26

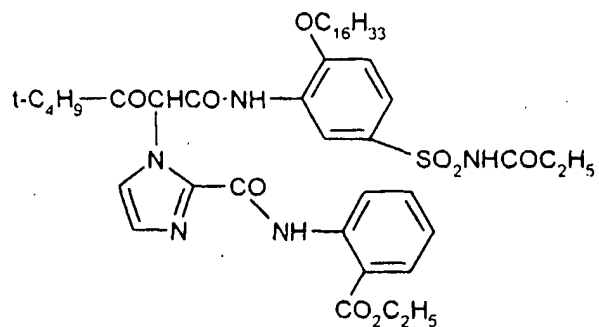
Wie Tabelle 2 zeigt, verhindern die erfindungsgemäßen Verbindungen effektiv die Mitkopplung ohne die Farbstoffstabilität nachteilig zu beeinflussen.

In den Proben 2 bis 14 erstmals verwendete Verbindungen:

Y -2



Y -3





5

Schicht: 1 (Antihaloschicht)	
schwarzes kolloidales Silber	0,28
UV-Absorber UV-2	0,20
Gelatine	0,8

10

15

Schicht: 2 (niedrigempfindliche rotsensibilisierte Schicht)	
rotsensibilisierte Silberbromidiodidchloridemulsion (2,4 mol-% Iodid; 10,5 mol-% Chlorid; VSP 0,35)	0,85
Gelatine	0,6
Blaugrünkuppler C-2	0,3
farbiger Kuppler CR-1	$2,0 \times 10^{-2}$
farbiger Kuppler CY-1	$1,0 \times 10^{-2}$
DIR-Kuppler DIR-1	$1,0 \times 10^{-2}$

25

30

Schicht: 3 (mittelempfindliche rotsensibilisierte Schicht)	
rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (10,0 mol-% Iodid; VSP 0,56)	1,2
Gelatine	0,9
Blaugrünkuppler C-2	0,2
farbiger Kuppler CR-1	$7,0 \times 10^{-2}$
farbiger Kuppler CY-1	$3,0 \times 10^{-2}$
DIR-Kuppler DIR-1	$4,0 \times 10^{-2}$

35

40

45

Schicht: 4 (hochempfindliche rotsensibilisierte Schicht)	
rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (6,8 mol-% Iodid; VSP 1,2)	1,6
Gelatine	1,2
Blaugrünkuppler C-3	0,15
DIR-Kuppler DIR-3	$3,0 \times 10^{-2}$

50

55

5

Schicht: 5 (Zwischenschicht)	
Gelatine	1,0

10

15

20

Schicht: 6 (niedrigempfindliche grünsensibilisierte Schicht)	
grünsensibilisierte Silberbromidiodidchloridemulsion (9,5 mol-% Iodid; 10,4 mol-% Chlorid; VSP 0,5)	0,66
Gelatine	0,9
Purpurkuppler M-4	0,3
farbiger Kuppler MY-1	$2,0 \times 10^{-2}$
DIR-Kuppler DIR-1	$5,0 \times 10^{-3}$
DIR-Kuppler DIR-2	$1,0 \times 10^{-3}$
Oxformfänger SC-2	$5,0 \times 10^{-2}$

25

30

35

40

Schicht: 7 (mittelempfindliche grünsensibilisierte Schicht)	
grünsensibilisierte Silberbromidiodidchloridemulsion (10,0 mol-% Iodid; VSP 0,56)	1,4
Gelatine	0,9
Purpurkuppler M-4	0,24
farbiger Kuppler MY-1	$4,0 \times 10^{-2}$
DIR-Kuppler DIR-1	$5,0 \times 10^{-3}$
DIR-Kuppler DIR 2	$3,0 \times 10^{-3}$

45

50

55

Schicht: 8 (hochempfindliche grünsensibilisierte Schicht)	
grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (6,8 mol-% Iodid; VSP 1,1)	1,7
Gelatine	1,2
Purpurkuppler M-5	$3,0 \times 10^{-2}$
farbiger Kuppler MY-2	$5,0 \times 10^{-2}$
DIR-Kuppler DIR-3	$5,0 \times 10^{-2}$

5

Schicht: 9 (Zwischenschicht)	
Polyvinylpyrrolidon	$10^{-2}$
Gelatine	0,4

10

15

Schicht: 10 (Gelbfilterschicht)	
gelbes kolloidales Silbersol	0,1
Gelatine	0,8

20

25

30

Schicht: 11 (niedrigempfindliche blausensibilisierte Schicht)	
blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (6,0 mol-% Iodid; VSP 0,78)	0,4
Gelatine	1,0
Gelbkuppler Y-4	0,4
DIR-Kuppler DIR-1	$3,0 \times 10^{-2}$

35

40

45

Schicht: 12 (mittelempfindliche blausensibilisierte Schicht)	
blausensibilisierte Silberbromidiodidchloridemulsion (8,8 mol-% Iodid; 15,0 mol-% Chlorid; VSP 0,77)	0,12
(12,0 mol-% Iodid; 15,0 mol-% Chlorid; VSP 1,0)	0,28
Gelatine	0,77
Gelbkuppler Y-4	0,58

50

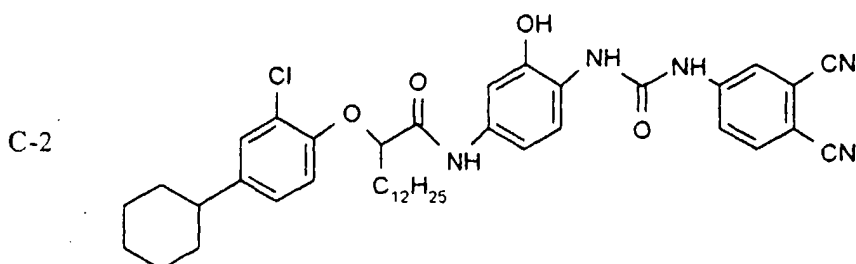
55

Schicht: 13 (hochempfindliche blausensibilisierte Schicht)	
blausensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (12,0 mol-% Iodid; VSP 1,2)	1,2
Gelatine	0,9
Gelbkuppler Y-4	0,1
DIR-Kuppler DIR-3	$2,0 \times 10^{-2}$

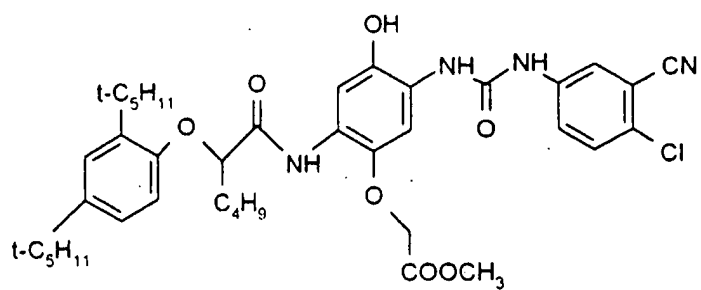
Schicht: 14 (Schutzschicht)	
Mikrat - Silberbromidioidemulsion (4,0 mol-% Iodid; VSP 0,05)	0,25
UV-Absorber UV-4	0,2
UV-Absorber UV-2	0,3
Gelatine	1,4

Schicht: 15 (Härtungsschicht)	
Gelatine	0,2
Härtungsmittel H-1	0,86
Persoftal	0,04

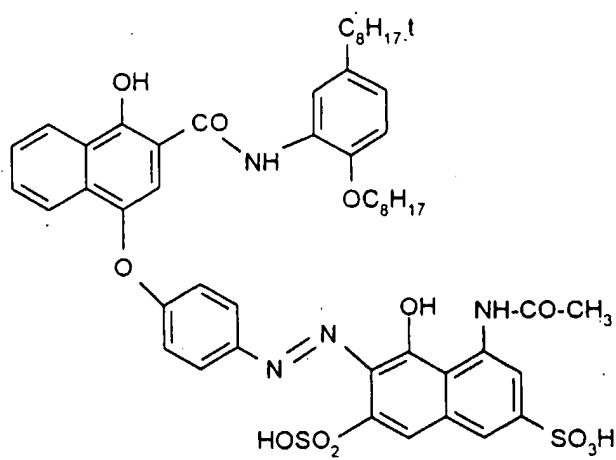
In Beispiel 2 verwendete Verbindungen:



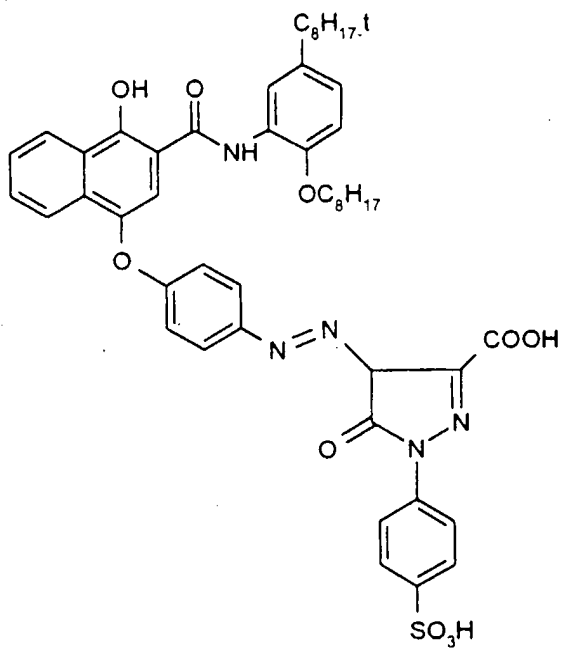
C-3



CR-1



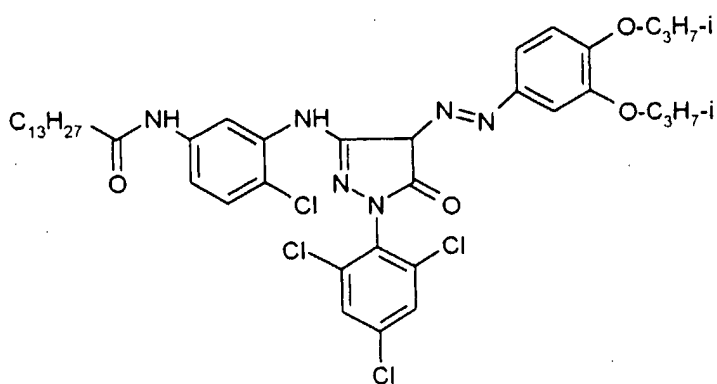
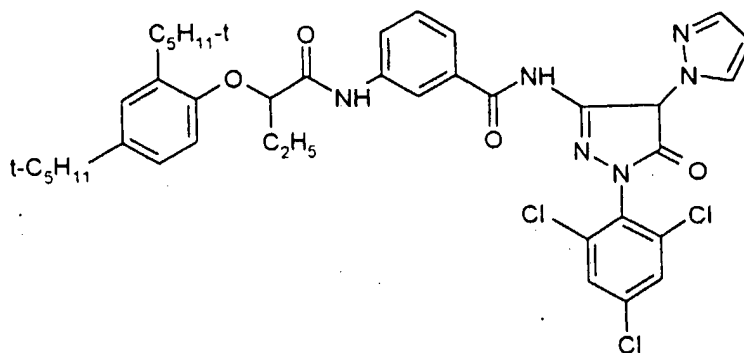
CY-1



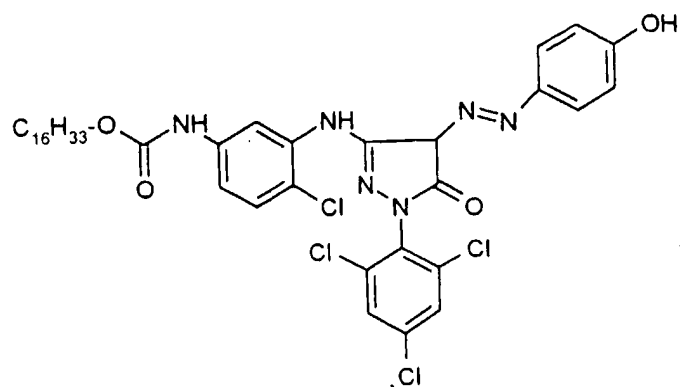


M-5

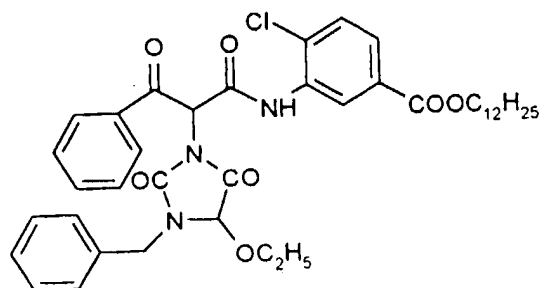
MY-1.



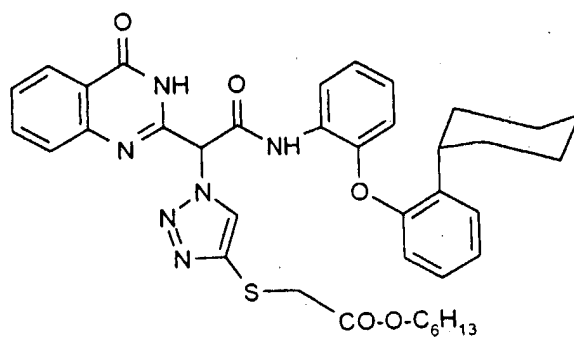
MY-2



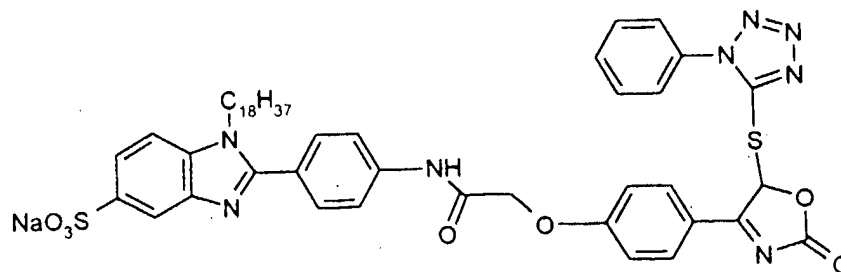
Y-4



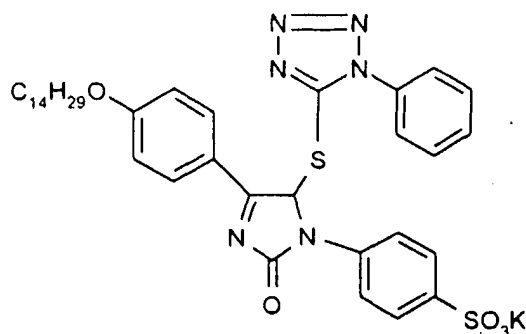
DIR-1



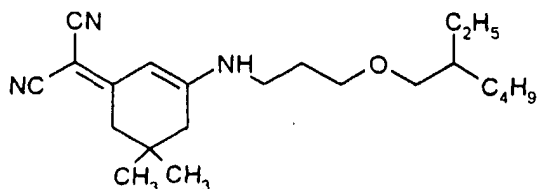
DIR-2



DIR-3



UV-4



Die farblosen und farbigen Kuppler wurden jeweils zusammen mit der gleichen Menge an Trikresylphosphat (TKP) nach den in der Technik bekannten Emulgiermethoden eingebracht.

#### Proben 16 bis 18

Die Proben 16 bis 18 unterscheiden sich von Probe 15 dadurch, daß sie in der Schicht 1 zusätzlich Verbindungen der Formel (I) ( $\text{g/m}^2$ ) enthalten. Die Proben wurden anschließend hinter einem graduiertem Graukeil mit Tageslicht belichtet. Danach wurden die Materialien nach dem bei E. Ch. Gehret, The British J. of Photography 1974, S. 597 beschriebenen Prozeß verarbeitet. Aus den erhaltenen Proben wurden die relative Rotempfindlichkeit und der Blaugrünschleier gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Probe	Verbindung in der 1. Schicht	Menge	rel. Rot-Empf.	Blaugrün-Schleier	
15	-	-	100	0,30	Vergleich
16	I - 4	0,200	123	0,21	erfindungsgemäß
17	I - 10	0,160	129	0,18	erfindungsgemäß
18	I - 27	0,250	123	0,20	erfindungsgemäß

#### Proben 19 bis 24

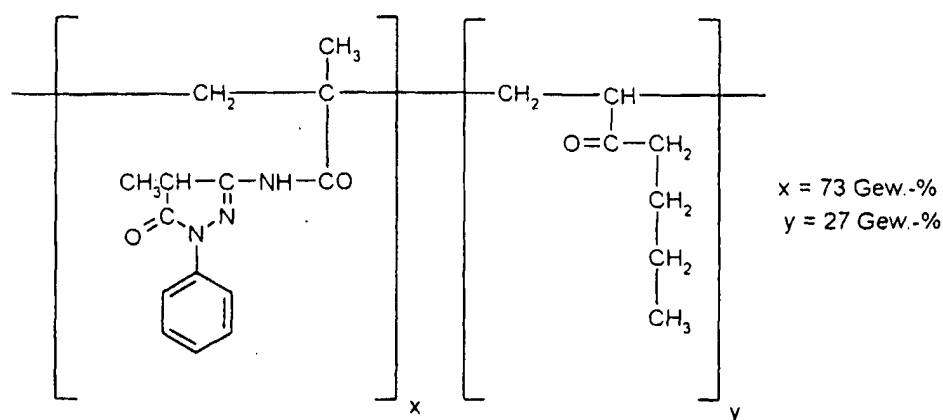
Die Proben 19 bis 24 unterscheiden sich von Probe 15 dadurch, daß in der Schicht 5 zusätzlich  $0,125 \text{ mmol}$  der in Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen/ $\text{m}^2$  eingesetzt wurden. Die Proben 23 und 24 enthielten stattdessen Weißkuppler W-1 bzw. W-2 in einer Menge von  $0,125 \text{ mmol/m}^2$ .

Die Proben wurden wie die Proben 15 bis 18 verarbeitet. Es wurden die Purpurdichte  $D_1$  im Punkt E + logH nach dreitägiger Lagerung bei  $20^\circ\text{C}$  und  $D_2$  nach dreitägiger Lagerung bei  $60^\circ\text{C}/90\%$  relativer Feuchte gemessen und die Differenz  $D_2 - D_1$  sowie der Purpurschleier ( $D_{\min}$  nach Lagerung bei Raumtemperaturen bestimmt (E wurde im Punkt 0,2 über Schleier bestimmt). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt:

Tabelle 4

Probe	Verbindung	D <sub>min</sub>	D <sub>2</sub> -D <sub>1</sub>	
15	ohne	0,70	0,25	Vergleich
19	I - 4	0,48	0,20	erfindungsgemäß
20	I - 10	0,51	0,21	erfindungsgemäß
21	I - 25	0,51	0,23	erfindungsgemäß
22	I - 27	0,49	0,23	erfindungsgemäß
23	W - 1	0,50	0,68	Vergleich
24	W - 2	0,51	0,83	Vergleich

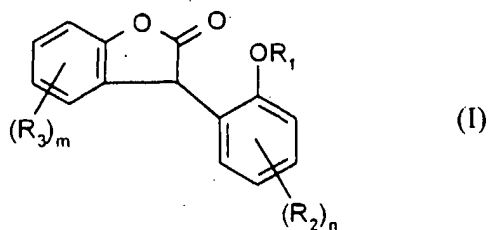
Weißkuppler W 2 hat die Formel:



Aus den Ergebnissen der Tabelle 4 läßt sich ersehen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen den Purpurschleier vermindern, ohne daß sich die Differenz D<sub>2</sub>-D<sub>1</sub> erhöht. Die Differenz D<sub>2</sub>-D<sub>1</sub> ist ein Maß für die Stabilität des entwickelten Bildes, da damit Aussagen über sich ändernde Printbedingungen beim Lagern des entwickelten CN-Bildes möglich sind.

#### Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer Silberhalogenidemulsionschicht, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Schicht wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

- 5  $R_1$  Wasserstoff Alkyl oder Acyl,  
 $R_2, R_3$  unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Halogen,  $OR_4$ ,  $SR_5$ ,  $NR_6R_7$ , Nitro, Cyano,  $SO_2R_8$ ,  $COOR_9$ ,  $COR_{10}$  oder Hetaryl,  
 $R_4, R_5, R_9$  unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,  
 $R_6, R_7$  unabhängig voneinander H,  $R_4$ ,  $COR_{10}$ ,  $COOR_9$ ,  $SO_2R_8$ ,  
 $R_8, R_{10}$  unabhängig voneinander Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl oder  $NR_6R_7$ ,  
 10  $n, m$  0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten oder 2 Reste  $R_2$  bzw.  $R_3$  jeweils einen ankondensierten carbo- oder heterocyclischen Ring bedeuten können oder die Verbindungen der Formel I über einen der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  oder  $R_3$  an eine Polymerkette gebunden sind,

enthalten ist.

- 15 2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  Wasserstoff oder Acyl bedeutet,  $R_2$  gleich  $R_3$  und  $m$  gleich  $n$  sind.  
 3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  Wasserstoff und  $R_2$  und  $R_3$  Alkyl bedeuten, wobei die Summe der C-Atome in den Alkylresten  $R_2$  und  $R_3 \geq 8$  ist.  
 20 4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) in einer Menge von 5 bis 1000 mg/m<sup>2</sup> Material eingesetzt werden.  
 5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 Mol-% AgCl enthält.  
 25 6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Material wenigstens eine grünempfindliche, einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht enthält und die Verbindungen der Formel (I) in wenigstens einer Nachbarschicht zur grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht eingesetzt wird.  
 30 7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Purpurkuppler ein Pyrazolotriazol-Purpurkuppler ist.

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 10 5593

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 4 366 240 A (LAESSIG WOLFGANG ET AL) 28. Dezember 1982 * Spalte 3, Zeile 10 - Spalte 4, Zeile 20 * * Spalte 3, Zeile 43 - Zeile 49 * * Spalte 4, Zeile 7 * * Spalte 4, Zeile 20 * * Spalte 19, Zeile 44 - Spalte 20, Zeile 14 *	1-7	G03C7/392 G03C7/396 G03C7/388
A	US 4 369 243 A (CREDNER HANS-HEINRICH ET AL) 18. Januar 1983 * Spalte 25, Zeile 15 - Zeile 63 * * Spalte 27, Zeile 61 - Spalte 28, Zeile 14 *	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>6. August 1998</b>	
		Prüfer <b>Bolger, W</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung, allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	